SITZUNG VOM 4. NOVEMBER 1858.

Eingesendete Abhandlungen.

Beiträge zur Kenntniss der Vanadinverbindungen.

Von **Adalbert Šafařik.**

(Vorgelegt in der Sitzung vom 7. October 1858.)

I. Über Vanadchlorid und metallisches Vanadin.

Das bereits 1801 von Del Rio im Zimapaner Braunbleierz gefundene, aber erst 1830 von Sefström im Taberger Stabeisen wieder entdeckte und von Wöhler mit Bestimmtheit als selbstständiger Körper nachgewiesene, Vanadin gehört durch seine zahlreichen und schönen Verbindungen zu den merkwürdigsten Körpern im Bereiche der Chemie; auch ist die Zahl von Mittheilungen in Fachwerken und Journalen, die sich auf dasselbe beziehen, gar nicht unbedeutend, da meine noch immer nicht vollständige Sammlung bereits über fünfzig verschiedene Titel nachweist. Indess überzeugt man sich bald, dass sich diese Mittheilungen fast alle nur auf das Vorkommen des seltenen Stoffes beziehen, neue Quellen für dasselbe nachweisen, aber zur Kenntniss des Vanadins selber und seiner Verbindungen wenig oder nichts hinzuthun. In der That ist buchstäblich alles, was in der letzten (5.) Ausgabe von Berzelius' Lehrbuche über das Vanadin mitgetheilt wird [1]), nur aus Berzelius' grosser und erschöpfender Arbeit [2]) entnommen, und neben dieser sind nur noch zu

[1]) Lehrbuch II, 322—344 und III, 1046—1059.

[2]) Pogg. 22, 1—67.

nennen: die von Johnston[1]), welcher gleichzeitig mit und unabhängig von Berzelius aus nur 7 Grammen schottischen Vanadinbleierzes die Oxyde, das geschmolzene Metall und die Chloride darstellte und im Allgemeinen ganz richtig beschrieb; die von Fritzsche[2]), welcher aus Perm'schem Roheisen ein Pfund rohes vanadinsaures Ammoniak und daraus 70 Gramme reine Säure gewann, deren Schwefelsäureverbindungen untersuchte und beschrieb; endlich die schöne Arbeit des Herrn von Hauer[3]) über die prachtvoll krystallisirten Bivanadate der Alkalien und alkalischen Erden. Hierzu kamen erst vor Kurzem Uhrlaub's[4]) Mittheilungen über die Stickstoffverbindungen des Vanadins.

Diese geringe Anzahl von Untersuchungen über einen so interessanten und offenbar noch bei weitem nicht erschöpften Gegenstand erklärt sich einfach aus der Seltenheit des Materiales, welches zwar gegenwärtig schon an vielen Orten und in vielen Mineralien und Gesteinen aufgefunden ist, aber immer nur in so geringen Quantitäten (meist nur Zehntel-Procente), dass seine Gewinnung mühsam und kostspielig wird. Es war daher ein Glück zu nennen, dass Wöhler[5]) und Svanberg[6]) den Vanadingehalt des unreinen Uranpecherzes auffanden, eines Minerales, welches (wenigstens an einigen Orten) massenhaft vorkömmt und zugleich technisch verarbeitet wird, so dass es nur galt, eine Verarbeitungsmethode zu finden, bei der das kostbare Vanadin nicht verloren ging. Dies ist denn auch den Bemühungen Patera's zu Joachimsthal gelungen, und bereits verdanken wir dem so gewonnenen Materiale Hauer's Abhandlung. Herrn Obermedicinalrath Wöhler war durch die kaiserliche Akademie der Wissenschaften ein nicht unbedeutendes Quantum desselben Materials zur Disposition gestellt worden, welches mir derselbe mit nicht genug anzuerkennender Liberalität gänzlich zur Bearbeitung überliess, wofür ich demselben hiermit meinen wärmsten Dank sage. Die ganze Untersuchung wurde in Professor Wöhler's Laboratorium geführt.

Ich beschäftigte mich gleich vom Anfang an mit der Darstellung des metallischen Vanadins, theils weil, nach den so glänzenden

---

[1]) Schweigg. 64, 88. Edinburgh Journ. of Sc. 1831, Octob. p. 318.
[2]) Bullet. Petersb. Math. phys. 9, 196. Ann. Chem. Pharm. 78, 338.
[3]) Wien. Sitzber. Math. Cl. 21, 333.
[4]) Pogg. 1858, Jan.
[5]) Pogg. 54, 600.
[6]) Berzel. Jahresb. 22, 202 (deutsche Ausg.).

Resultaten der Wöhler'schen Untersuchungen über Aluminium, Silicium und Bor, die physicalischen Eigenschaften der einfachen Radicale erneuertes Interesse darboten, theils weil das Metall den besten Ausgangspunkt für alle anderen Verbindungen abzugeben versprach. Ich befolgte zuerst die Methode von Berzelius, Vanadinsuperchlorid mit Ammoniakgas zu sättigen und die weisse flüchtige Verbindung im Ammoniakstrome zu glühen, erhielt aber nicht den „silberweissen" oder „stahlfarbenen" hellen Metallspiegel von Berzelius, sondern einen schwach metallisch glänzenden dunkel röthlichbraunen Überzug, der durch sein blosses Aussehen lebhaft an Stickstoffscheel und Stickstoffmolybdän erinnerte, und mit Kalihydrat geschmolzen Ammoniak entwickelte, also Stickstoffvanad oder Vanadamid sein musste. Ähnliche Resultate gab das Glühen der Vanadinsäure im Ammoniakgase. Ich war mit Untersuchung der erhaltenen Producte beschäftigt, als Uhrlaub's Aufsatz erschien; natürlich verliess ich sogleich dieses Feld und wandte mich den flüchtigen Vanadinverbindungen, Vanadsuperchlorid und Vanadsuperbromid zu, die wenigstens eben so interessante Ergebnisse versprachen.

Ehe ich jedoch zu meinen eigenen Versuchen übergehe, wird es nicht unnöthig erscheinen, die Beschaffenheit des Materiales, das mir vorlag, so wie seine Verarbeitung kurz zu besprechen. Anfangs röstete Herr Patera[1]) das Uranpecherz mit Soda und Salpeter, laugte aus, fällte aus der Lauge erst durch Magnesiasalze die Arsensäure, dann durch Salmiak die Vanadinsäure. Später jedoch[2]) fand er es leichter den Auszug der Röste schwach mit Salzsäure anzusäuern, mit Gallusdecoct zu mischen und durch Neutralisiren mit Soda unreines gerbsaures Vanadinoxyd zu fällen. Eine Portion meines Materials bestand aus glänzend schwarzen amorphen Fragmenten, die viel Wasser und organische Substanz enthielten; offenbar jener gerbsaure Niederschlag, blos getrocknet. Eine andere Portion bestand aus harten graublauen Klumpen, theils dunkel, theils licht und noch kohlehaltig; die vorige Substanz im geglühten Zustande. Eine dritte Portion, als unreines vanadinsaures Natron bezeichnet, war ein graugelbes Pulver, welches nach dem Schmelzen mit Soda und

---

1) Wien. Akad. Sitzber. Math. Cl. 20, 37.

2) Österr. Zeitschr. für Berg- und Hüttenwesen 1856, Nr. 31. Kopp, Jahresber. 1856, 377 und 380.

Salpeter in Menge fast unvermindert erschien, und alsdann nur kohlensauren Kalk, Thonerde und Eisenoxyd enthielt, also ursprünglich wohl unreiner vanadinsaurer Kalk.

Alle drei Portionen wurden auf dieselbe Weise bearbeitet. Die Substanz wurde mit ihrem eigenen Gewichte eines Gemenges aus gleichen Theilen salpetersauren und kohlensauren Natrons gemischt, portionenweise in einen rothglühenden Eisentiegel eingetragen, bis zum Schmelzen erhitzt, ausgegossen, zerschlagen und mit Wasser bis zur Lösung gekocht. Der dunkelbraune Bodensatz enthielt Eisen, Mangan, Kupfer, Thon, Kalk; die Lösung arsensaures, molybdänsaures, scheelsaures und vanadinsaures Natron; sie wurde stark eingeengt und mit Salmiak (in Stücken) gesättigt. Nach einigen Tagen war das vanadinsaure Ammoniak möglichst vollständig gefällt; es wurde decantirt, mit Salmiaklösung und Alkohol gewaschen, getrocknet und geröstet. Hiebei ergab sich immer, dass bei kleinen Mengen von Rohlauge, deren Fällung denn auch bald beendet war, das vanadinsaure Ammoniak rein weiss ausfiel und geglüht leicht schmelzbare schön krystallisch erstarrende Vanadinsäure lieferte, während bei der Fällung grösserer Quantitäten das Salz gelblich ausfiel und beim Rösten nicht ein rothes, sondern ein braunes unschmelzbares Pulver gab. Die Ursache fand sich in der Scheelsäure, welche anfangs leicht lösliches neutrales Ammoniaksalz bildet, das dann in das schwer lösliche, saure Salz ($3AmO.7WO_3$ Lotz) übergeht, welches an sich schwer löslich, in Salmiaklösung noch schwerer sich löst und somit dem Niederschlage sich beimengt. Das leichtlösliche molybdänsaure Ammoniak wird durch Salmiak nicht gefällt und bleibt somit in der Mutterlauge. Diese enthält noch vanadinsaures Ammoniak, welches durch Salmiak nicht vollständig fällbar ist, ferner scheelsaures und molybdänsaures Ammoniak: sie wird einfach zum Trocknen gebracht und im verschlossenen Tiegel bis zum Verdampfen des Salmiaks geglüht. Beim Auslaugen behält man alles Molybdän, Scheel und Vanad als graues Pulver, Gemische von Oxyden und Nitreten. Ich erhielt aus meinen Materialien wenigstens doppelt so viel Scheel- und Molybdänsäure als Vanadsäure. Zur Reinigung der rohen Vanadsäure fand ich zwei Mittel, entweder Extraction derselben durch kaustisches Ammoniak und erneuerte Fällung dieser Lösung durch Salmiak, wobei ein blendend weisses ganz krystallinisches Ammonium-Vanadat resultirte, oder aber wiederholte anhaltende Digestion der-

selben mit (wenig) verdünnter Schwefelsäure bei Siedehitze, so lange die Schwefelsäure noch gefärbt wurde. Hiebei entstand eine schön rothbraune Lösung von schwefelsaurer Vanadinsäure ($VO_3 . 3SO_3$ Berzelius, Fritzsche), und es blieb nur ein Gemenge von Scheelsäure und Scheeloxyd. Die Lösungen konnten unmittelbar zur Trockne verdampft und geglüht werden; ich zog es vor sie durch Oxalsäure in schwefelsaures Vanadoxyd zu verwandeln, bis zum beginnenden Verdampfen der freien Schwefelsäure einzuengen, abzukühlen, den blaugrünen Krystallbrei von schwefelsaurem Vanadoxyd abzupressen, mit Alkohol zu waschen und zu glühen. (Die Scheidung des Vanads vom Scheel auf diese Weise gelingt ganz scharf und ist vielleicht selbst quantitativ ausführbar.) Aus der Mutterlauge des schwefelsauren Salzes fällt man durch Alkalien Vanadoxyd und verwandelt dieses durch Glühen mit Salpetersäure ebenfalls in Vanadinsäure. Ich erhielt so im Ganzen etwa 30 Gramme reine Säure, mit denen ich meine Versuche gemacht habe. Später gewann ich durch Zersetzung von Vanadinsuperchlorid mit Wasser eine noch reinere Säure, die geschmolzen in strahligen Krystallnadeln von 30—40^{mm} Länge und 2—3^{mm} Breite anschoss, aber dennoch keine bestimmbaren Krystalle lieferte. Die nirgend genau beschriebenen Farben der Vanadinsäure ähneln ausserordentlich denen des krokonsauren Kupferoxydes; nur ist die braune Körperfarbe mehr rothbraun, und — so wie die metallisch-demantglänzende blaue Oberflächenfarbe — viel tiefer als beim Krokonate. Das Pulver ist schmutzig rostfarben (okergelb); dagegen erhält man durch Eindampfen salpetersaurer Vanadinoxydlösungen ein intensiv ziegelrothes Pulver, vielleicht amorphe Säure.

Ich konnte die Gelegenheit nicht vorbeigehen lassen, die noch unbekannte Dichte und das Atomvolum der Vanadinsäure zu bestimmen: ich fand sie bei zwei Versuchen (mit 2·7 und 1·4 Grammen) resp. 3·472 und 3·510 bei +20° C. im Mittel also 3·491. Die Säure aus reinem Superchlorid bereitet und prachtvoll krystallisirt, wurde fein gerieben und im Pyknometer ausgekocht. Da das Vanad in den meisten seiner chemischen Verhältnisse als ein Mittelglied zwischen Scheel und Molybdän erscheint, so war vorauszusetzen, dass die drei homologen Säuren dieser Gruppe dasselbe Atomvolum haben würden.

Nun besitzt die Scheelsäure nach Karsten das Atomvolum $\frac{116}{7·14} = 16·2$. Für die Dichte der Molybdänsäure ist mir nur die uralte

Angabe von Bergmann (3·46) bekannt, die offenbar viel zu niedrig ist, da sie das Atomvolum $= \frac{70}{3 \cdot 46} = 20 \cdot 3$ macht. Ich unternahm daher mit sehr schön krystallisirter und fein geriebener Säure zwei Bestimmungen, welche die Zahlen 4·423 und 4·370 bei +20° C. ergaben. Letztere Zahl ist genauer und gibt das Atomvolum $\frac{70}{4 \cdot 37} = 16 \cdot 0$, also eine gute Übereinstimmung mit der Scheelsäure. Dagegen ergibt die oben gefundene Dichte der Vanadinsäure ihr Atomvolum zu $\frac{92 \cdot 5}{3 \cdot 491} = 26 \cdot 5$, also gänzlich abweichend. Nun aber stimmt diese Zahl genau mit dem Atomvolumen der dreiatomigen Sauerstoffverbindungen der Arsenreihe, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

Arsenige Säure	AsO_3	Dichte: 3·72—3·70 Karsten	Atomvolum: 26·6—26·7
Antimonoxyd	SbO_3	5·56 Mohs	25·9
Wismuthoxyd	BiO_3	8·174 Karsten, 8·97 Boullay	28·4—25·9

Wir haben also das merkwürdige Factum, dass das specifische Volum der Vanadinsäure (auch das des Metalles, wie später gezeigt wird) die Vanadverbindungen anderswohin versetzt, als die sonstigen Analogien (namentlich der Formeltypus der Verbindungen), nämlich aus der Scheelgruppe in die Arsengruppe. Dieser Umstand gewinnt an Interesse dadurch, dass das Vanadinbleierz $PbCl + 3\dot{P}b_3\ddot{V}$ mit den analogen Salzen der fünfatomigen Säuren der Arsenreihe (Apatit $CaCl + 3\dot{C}a_3\ddot{\dot{P}}$, Kampylit $PbCl + 3\dot{P}b_3\ddot{\dot{A}}s$ und Pyromorphit $PbCl + 3\dot{P}b_3\ddot{\dot{P}}$) isomorph ist. Bekanntlich hat Kenngott [1]) daraus, so wie aus dem 3·21 pCt. betragenden Verluste in Rammelsberg's Analyse des Obirer Vanadinites [2]) den Schluss gezogen, dass in diesem Minerale eine Übervanadinsäure VO_5 angenommen werden müsse; aber, abgesehen davon, dass Isomorphismus und analoge Constitution gar nicht nothwendig zusammenhängen, wie ja Kalkspath und Natronsalpeter, Arragonit und Kalisalpeter, übermangansaurer Baryt und Glaubersalz u. m. a. beweisen, abgesehen davon, dass der erwähnte Verlust in Rammelsberg's eigener Bemerkung [3]) seine

---

[1]) Pogg. 99, 95.

[2]) Pogg. 98, 249.

[3]) L. c. p. 254. Note. Rammelsberg versuchte zuerst das Vanadin als Oxyd zu fällen, und dieses durch Erhitzen mit salpetersaurem Ammon in Vanadsäure zu verwandeln, „wobei aber in Folge der heftigen Gasentwicklung ein Theil der Substanz mechanisch fortgerissen wurde und so einen Verlust erzeugte." R. musste dann mit Salpeter schmelzen, in Wasser lösen und die Vanadsäure durch Salmiak als Ammonsalz fällen, was nie vollständig geschieht.

vollkommene Erklärung findet, bieten die merkwürdigen Brieglebschen [1]) Doppelsalze, $NaF + PO_5, 3NaO + 24HO$ und $NaF + AsO_5. 3NaO + 24HO$, welche mit Alaun $NaO.SO_3 + Al_2O_3.3SO_3 + 24HO$ isomorph sind, eine Erscheinung, die schlagend auf unsern Fall passt, nämlich Isomorphismus von Sulfaten (3atomige Säure) und Phosphaten (5atomige Säure). Auch bietet das Atomvolum der Vanadsäure eine näher liegende Erklärung: Das Atomvolum der wasserfreien Arsensäure ist nach Karsten $\frac{115}{3 \cdot 734} = 30 \cdot 8$, eine Zahl, die vom Atomvolum der arsenigen Säure und Vanadsäure (26·5—26·7) nicht mehr abweicht, als auch sonst die Atomvolumina entschieden zusammengehöriger Stoffe differiren; und da der Isomorphismus des Vanadinbleierzes mit den genannten Mineralien eigentlich blosser Homöomorphismus ist [2]), so darf man auch keine Gleichheit ihrer Atomvolumen weder im Ganzen noch in den Bestandtheilen erwarten. Entschieden gibt das nahe Zusammenfallen der Atomvolume von Vanadsäure und Arsensäure, verbunden mit dem Factum der Brieglebschen Salze, wie misslich auch noch bei starren Körpern der Schluss von dem specifischen Volumen der Bestandtheile auf die des Ganzen sein mag, immer eine einfachere und mit den Thatsachen mehr harmonirende Erklärung der Isomorphie von Vanadinit mit der Apatitgruppe als die Annahme Kenngott's.

Die Darstellung des Vanadinsuperchlorides aus der Säure, welche dazu nicht ganz rein zu sein braucht, ist eine ziemlich einfache und leichte Operation. Die möglichst fein geriebene und mit ihrem Gewichte an Kienruss gemengte Säure wird in einem Rohr aus hartem Glase zuerst in trockenem Wasserstoffgas geglüht, hierauf der Wasserstoff durch Kohlensäure vertrieben, und endlich bei dunkler Rothgluth trockenes Chlorgas durchgeleitet; das Superchlorid entsteht mit der grössten Leichtigkeit und condensirt sich im kälteren Ende des Rohres. Dieses ist in eine Spitze ausgezogen, die durch einen Kork mit einem in Wasser, besser in Schnee oder Eis, gekühlten U-Rohre verbunden ist; um nichts von der im Gasstrome äusserst

---

[1]) Ann. Ch. Pharm. 98, 95—119.

[2]) Rammelsberg l. C. Schabus. Pogg. 100, 297. Grundkantenwinkel der Bipyramide beim Vanadinit 142° 30′ Ramm. 143° 0′ Schabus; Atomvolum 20·6 Ramm.

Kampylit	142° 7′ G. Rose	20·7
Pyromorphit	142° 15′ G. Rose	19·2
Apatit	142° 16′ — 25′ G. Rose	158—164

flüchtigen Substanz zu verlieren, leitet man die entweichenden Dämpfe in Wasser oder verdünntes Ammoniak. Rasch füllt sich das U-Rohr mit einem Liquidum, welches in Folge unvermeidlicher Spuren von Feuchtigkeit durch ausgeschiedene amorphe Vanadinsäure fast blutroth erscheint und an der Luft heftig raucht. Berzelius vertrieb das absorbirte Chlor durch einen Luftstrom; ich fand Rectification bequemer, und zwar destillirte ich das Rohproduct (aus dem Ölbade) durch eine haarförmig ausgezogene Knieröhre unmittelbar in stark gekühlte Glasröhren, die sofort zugeschmolzen wurden. Bequem ist die Darstellung durch gelindes Erhitzen von Vanadinoxydul (VO) im Chlorgase, wobei es sich in reine geschmolzene Vanadsäure und in Superchlorid spaltet: $3VO + 6Cl = VO3 + 2VCl3$. Ich habe das Chlorid auch auf diese Weise dargestellt und durch Analyse seine Identität mit dem aus Vanadinoxydul und Kohle dargestellten nachgewiesen; denn nach den verwickelten Verhältnissen der Scheel- und Molybdänoxychloride wäre es fast natürlich gewesen, in dem auf zweite Art bereiteten Superchloride ein Oxychlorid zu suchen.

Das Vanadinsuperchlorid ist ein klares äusserst agiles goldgelbes Liquidum, das an der Luft heftig raucht und dicke zinnoberrothe Wolken von amorpher Vanadinsäure verbreitet; mit wenig Wasser gemischt, wird es dicklich und blutroth, beim Erhitzen schön blau, durch Bildung von Chlorid VCl_2; mit viel Wasser gibt es eine klare blassgelbe Lösung, die beim Eindampfen, ohne blau zu werden, rothe pulverige Vanadinsäure zurücklässt. Sein Siedepunkt liegt bei $+ 127°0$; ich bestimmte denselben mit 10 Grammen reiner umdestillirter Substanz. Die Thermometerkugel reichte halb in die Flüssigkeit und das Quecksilber stand während des lebhaften Siedens bis zum letzten Tropfen fest auf $125°5$; die Correction für den Quecksilberfaden war $1°54$ ($T = 125°5$ $t = 30°$; $N = 105°5$ nach Kopp's Bezeichnung). Im Ölbade hatte ich früher den Siedepunkt trotz aller Vorsicht um fast 10° zu hoch gefunden. Der Dampf des Superchlorides ist rein und intensiv gelb wie der des Chlors. Die Dichte des Vanadinsuperchlorides ergab sich bei zwei Versuchen (mit 6·6 und 6·1 Grammen Substanz) resp. zu 1·763 und 1·765 bei $+ 20°$C. im Mittel $= 1·764$; daraus folgt das Atomvolum zu $\frac{175}{1·764} = 99·2$. Mit den homologen Superchloriden des Scheels und Molybdäns ist kein Vergleich möglich, da dieselben fehlen, wohl aber mit den dreiato-

migen Chloriden der Arsengruppe. Allerdings wissen wir durch Kopp's classische Untersuchungen, dass die Atomvolumina von Flüssigkeiten nur bei ihren Siedepunkten streng vergleichbar sind, und an einer Untersuchung über die Ausdehnung des Vanadinsuperchlorids durch die Wärme, um daraus das Atomvolum beim Siedepunkte zu berechnen, fehlt es leider; indess reicht ein Blick auf Kopp's letzte Übersichtstafel [1]) hin, ein merkwürdiges Verhältniss erkennen zu lassen, welches uns diese Lücke auszufüllen erlaubt, dass nämlich die flüssigen flüchtigen Chloride einfacher Radicale von annähernd gleichen Siedepunkten sich ohne Rücksicht auf ihre moleculare Zusammensetzung in gleichen Temperaturintervallen (von 0° bis zum Siedepunkte) fast gleich viel ausdehnen. Die Zahlen mögen sprechen:

Schwefelchlorür	S_2Cl	Siedepunkte:	144° Kopp
Zinnchlorid	$SnCl_2$		115° Pierre
Titanchlorid	$TiCl_2$		136° „
Arsenchlorür	$AsCl_3$		134° „
Antimonchlorür	$SbCl_3$		223° Kopp

Ausdehnung von 0°—144° = 0·159 (des Volums bei 0°)
„ „ 0°—115° = 0·154 „ „ „ „
„ „ 0°—136° = 0·155 „ „ „ „
„ „ 0°—134° = 0·152 „ „ „ „
„ „ 73°—223° = 0·144 „ „ „ 73°

Es wird daher erlaubt sein, die Dichte des Vanadinsuperchlorids durch die Ausdehnung des Arsenchlorürs auf 0° und auf 127° zu reduciren; sie wird dann bei 0° = 1·799 und bei + 127° = 1·573, und damit das Atomvolum des Vanadinsuperchlorids bei seinem Siedepunkte $= \frac{175}{1{\cdot}573} = 111{\cdot}2$. Stellen wir damit die Atomvolumen der Chlorüre der Arsengruppe bei ihren Siedepunkten nach Kopp [2]) zusammen, so haben wir:

für PCl_3 = 93·9
„ $AsCl_3$ = 94·8
„ $SbCl_3$ = 97·7 (wenn Sb = 122)
„ VCl_3 = 111·2

demnach allerdings das Atomvolum des Vanadinsuperchlorids auch noch von dem höchsten der Gruppe, dem des Antimonchlorürs, zu sehr abweichend, um eine Zusammengehörigkeit annehmen zu können; indess beträgt die Differenz nur 0·14 des Ganzen, und ein Steigen

---

[1]) Ann. Ch. Phar. 96. 304.
[2]) L. c. p. 317—319.

des Atomvolums mit dem Atomgewichte ist auch in andern Reihen unverkennbar [1]), so dass auch beim Vanadinsuperchloride eine Annäherung an den molecularen Charakter der Arsenreihe unverkennbar ist.

Eine nicht weniger interessante Zahl als das Atomvolum war die Dampfdichte des Vanadinsuperchlorides; ich bestimmte dieselbe nach der Dumas'schen Methode, da mir der Gaylussac-Natansonsche Apparat nicht zu Gebote stand; um aber die kostbare Substanz nicht zu verlieren, ging ich folgendermassen zu Werke. Das Chlorid wurde durch einen Haarröhrchentrichter möglichst rasch in den scharf getrockneten Ballon gebracht, dessen Hals schon knieförmig (im scharfen Winkel) gebogen, aber nicht zu einer scharfen Spitze ausgezogen war; die Knieröhre wurde hierauf durch einen Kork mit einem gutgekühlten U-Rohre verbunden und so tief als möglich (den Ballon nach unten) in ein Ölbad gesenkt, das langsam bis zur bestimmten Temperatur gebracht wurde; nachdem diese längere Zeit constant geblieben war, wurde der horizontale Arm der Knieröhre mit dem Löthrohre durchgeschmolzen. Nun wog ich den Ballon mit Dampf, nach dem Öffnen, Reinigen und Trocknen leer. Die Data sind folgende:

Gewicht des Ballons mit Dampf	= 22·435
„ „ „ „ Luft	= 21·875
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	= +247°
Barometerstand beim Zuschmelzen	= 748 Millim.
„ „ „ Wägen	= 744½ „
Temperatur „ „	= + 19°
Volum des Ballons	= 184·8 CC.
Rückständige Luft	= 2·0 „

Daraus ergibt sich die Dampfdichte = 6·41 und da $\frac{175}{6·41} = 27·3$, so folgt nach der so einfachen Kopp'schen Regel, dass ein Atom Vanadinsuperchlorid in Dampfgestalt vier Volumina erfüllt. Berechnet man darnach die Dampfdichte theoretisch, so erhält man $\frac{175}{28·88} = 6·06$, eine Abweichung von der Beobachtung, die einestheils unerheblich ist, da ja hier nur zwischen 1, 2 und 4 Volumen zu entscheiden war, anderentheils ganz nach der Seite liegt, wo ich sie erwarten musste,

[1]) Man vergleiche in der Zinnreihe:

CCl^2 = 53·5 Riche.
$SiCl^2$ = 61·1 Pierre.
$TiCl^2$ = 63·0 „
$SnCl^2$ = 65·7 „

weil dort wo die Knieröhre des Ballons in der Klammer lag, etwas flüssiges Chlorid sich condensirte und auf keine Weise zu vertreiben war. Auch dieses Resultat ist insoferne interessant, als es die Regel bestätigt, dass alle flüchtigen Trichloride unorganischer Radicale vier Volumen Dampf geben (die Regel trifft zu bei BCl_3, PCl_3, PO_2Cl_3, $AsCl_3$, $BiCl_3$, VCl_3 — ebenso bei den entsprechenden Bromiden und Fluoriden, während die Bichloride, bei der bisherigen Schreibung der Formeln, ebenso wie die Mono- und Sesquichloride zwei Volumina mit ihrem Dampf erfüllen: $SiCl_2$, $TiCl_2$, $SnCl_2$, $ZrCl_2$; S_2Cl, CrO_2Cl, $HgCl$; Al_2Cl_3, Fe_2Cl_3). Diese allerdings empirische Regel dürfte es erlauben, Körpern von zweifelhafter Angehörigkeit ihren richtigen Platz in der oder jener Reihe anzuweisen. Man denke, z. B. an die Frage, ob Tantal und Niob zweiatomige Radicale seien (H. Rose) oder dreiatomige (Berzelius) oder anderthalbatomige (Hermann), mit andern Worten ob sie zur Zinn- oder zur Scheelgruppe gehören. Das Atomvolum der Metallsäuren der Zinnreihe ist 10—11, wie folgende Zahlen zeigen:

$SiO_2 = 11{\cdot}3$ Dumas.
$TiO_2 = 9{\cdot}8—9{\cdot}6$ Mohs (Rutil).
$SnO_2 = 11{\cdot}3$ Berzelius.
$TaO_2 = 11{\cdot}0$ H. Rose (im Porzellanofen geglüht, wenn $Ta = 69$).
$NbO_2 = 14{\cdot}1$ derselbe (ebenso; für $Nb = 49$).

Setzte man $Ta = 103$ und Tantalsäure $= TaO_3$, so würde das Atomvolum $= 16{\cdot}7$ sehr stimmend mit dem der Scheel- und Molybdänsäure (16·0—16·2). Allerdings stimmen alle Verbindungen des Tantals zu sehr für seine zweiatomige Natur, um einen Zweifel zuzulassen; dagegen ist die Abweichung des Niobs einem Zweifel in dieser Richtung wenigstens nicht ungünstig. Gewiss wäre eine Dampfdichtebestimmung des Tantalchlorides sowie beider Niobchloride, nicht weniger auch die Bestimmung ihrer Atomvolume, von hohem Interesse, auch wohl kaum sehr schwierig.

Da die Analyse des Vanadinsuperchlorides von Berzelius einen Chlorverlust von 3 Percent ergibt und die Möglichkeit von Oxychloriden nicht ausgeschlossen war, so analysirte ich meine Chloride durch Lösen einer im Glaskügelchen gewogenen Portion in Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure, und Fällen des Chlors als Chlorsilber. Eine besondere Portion, in Wasser gelöst, verdampft und geglüht, gab das Vanadin (als Säure).

0·460 Grm. VCl_3 gaben 1·144 Grm. AgCl = 0·283 Grm. Cl = 61·52 pC. Cl.
1·2745 „ VCl_3 „ 3·159 „ AgCl = 0·7815 „ Cl = 61·32 „ Cl.
0·3655 „ VCl_3 „ 0·192 „ VO_3 = 0·1422 „ V = 38·90 „ V.

Berechnet:		Gefunden:		
V = 68·5	39·14	38·90	—	—
Cl_3 = 106·5	60·86	—	61·52	61·32
VCl_3 = 175·0	100·00			

Bei den mancherlei Analogien mit Chrom einer- und mit Scheel so wie mit Molybdän anderseits, war es geboten, die Darstellung eines Vanadinoxychlorids zu versuchen. Die Methode, die beim Chrom so rasch zum Ziele führt, Destillation eines zusammengeschmolzenen Gemenges von Natriumbivanadat und Kochsalz mit rauchender Schwefelsäure, gab nichts: das Gemisch wurde braun, gab Spuren von Superchloriddampf, färbte sich aber bald grün und enthielt dann nur Vanadinoxydsalz. Ebenso gibt das Erhitzen von Vanadinoxyden im Chlorgas nur Superchlorid, während beim Scheel und Molybdän dadurch zahlreiche Oxychloride entstehen. Existirt in der That kein Vanadinoxychlorid, so ist dies eine Analogie mehr mit der Arsengruppe.

Das Vanadinsuperbromid (VBr_3) entsteht ganz wie das Superchlorid; es ist fest, sehr zerfliesslich, leichtflüchtig, scheint vor dem Schmelzen zu verdampfen, und sublimirt in prachtvollen langen kaum durchsichtigen Nadeln von tiefgrünbrauner Körperfarbe und metallisch-demantartigem blauem Flächenschiller. Die nähere Untersuchung desselben soll den Gegenstand einer nächsten Mittheilung bilden.

Hier will ich nur noch die Versuche besprechen, die ich gemacht habe, das metallische Vanadin darzustellen. Ich versuchte zuerst die Reduction der Vanadinsäure im Wasserstoffstrome. Zwar sagt Berzelius (Lehrbuch II, 336): „Von Wasserstoffgas wird das Suboxyd [VO] nicht bei der höchsten Temperatur zersetzt, bis zu welcher man eine Porcellanröhre in einem kleinen Windofen erhitzen kann“; allein ich nahm einen Flintenlauf, und glühte Vanadinsäure in groben Stücken auf Porzellanschiffchen zwei Stunden lang bei der heftigsten Hitze eines Zugofens mit hohem Schornsteine. Die Säure war zum grössten Theile rein schwarz und erdig, d. h. zu VO geworden; zum Theile zeigten sich Übergänge aus dem schwarzen erdigen Oxydule in eine graue Masse, die viel Ähnlichkeit mit Platinschwamm hatte; endlich ein kleiner Theil war rein und licht grau, ziemlich hart, innen hohl und unter 25maliger Vergrösserung prächtig kry-

stallinisch, ganz wie eine Probe durch Wasserstoff reducirten Scheels, nur mehr bräunlich. 0·221 Gramme rein schwarzer Masse wurden durch Verwandlung in Vanadinsäure (wiederholtes Befeuchten mit Salpetersäure und Glühen) zu 0·272 Grammen, nahmen also um 23·1 pCt zu, während 100 Theile reines Oxydul nur 120·9 Theile Vanadinsäure geben, waren also ein Gemische von 6 pCt. Metall und 94% Oxydul. Eine Probe der schwarzgrauen Masse nahm durch vollständige Oxydation von 0·701 auf 0·871 Gramme zu, also um 24·2 pCt., was einem Gemenge von 24 pCt. Metall und 76 Oxydul entspricht. Die dritte Probe, von der rein grauen Substanz, welche offenbar nur Metall war, verunglückte leider bei der Analyse. Jedenfalls betrachte ich es als sicher, dass die Vanadinsäure durch Wasserstoffgas bei Windofenhitze zu Metall reducirt wird.

Die Reduction der Vanadinsäure durch Kohle bei sehr starker Hitze gibt zwar auch Metall, aber meist nur als graues Pulver; doch erhielt Johnston durch Glühen von Oxyd in Stücken, eingestampft im Kohlenpulver und Öl, bei heftiger Gebläsehitze ein sprödes glänzendes und äusserst hartes Metallkorn von Wismuthfarbe, unmagnetisch, aber Elektricität leitend. Ich habe diesen Versuch noch nicht gemacht, werde ihn aber nicht verabsäumen, wenn auch so nur Carburet erhalten werden kann. Fand ja doch Debray in so bereitetem Molybdänmetall 4 Percent Kohlenstoff. Auch die Reduction der Vanadsäure durch Natrium liefert (wie schon Berzelius fand), das Metall als ein schweres schwarzes schimmerndes Metallpulver, das aber noch Oxydul enthalten dürfte; denn das von mir dargestellte verbrennt im Bromdampfe nur zum kleineren Theile.

Am leichtesten gelingt die Reduction des Vanadins nach der Methode, die von Uslar[1]) zur Darstellung von Scheel und Molybdän anwandte, d. h. beim Durchleiten von trocknem Wasserstoff, der mit dem Dampfe von Vanadinsuperchlorid beladen ist, durch roth glühende Glasröhren. Ich brachte 10 Gramme Superchlorid in eine U-Röhre, die auf einem Drathroste lag, und deren Schnabel durch einen Kork in eine Röhre von hartem Glase mündete, welche, von Blechrinnen umhüllt, in einem Liebig'schen Verbrennungsofen rothglühend erhalten wurde. Ein

[1]) Ann. Ch. Pharm. 94, 256.

rascher Wasserstoffstrom durchstrich den Apparat und nahm die Dämpfe des Superchlorides mit sich, deren Entwicklung durch ein paar Kohlen regiert werden konnte. Der entweichende Chlorwasserstoff und der überschüssige Superchloriddampf wurden in Wasser geleitet. Dieses war nach beendeter Operation grün, und in ihm schwamm eine Menge äusserst leichter glimmerartiger schön braunrother Schuppen von starkem Glanze, die abfiltrirt und rasch getrocknet an der Luft doch bald zu einer dunkelgrünen Masse zerflossen. Das Rohr selbst war fast seiner ganzen Länge nach ausgekleidet mit einer tief eisengrauen bräunlich metallglänzenden am Glase spiegelnden innen krystallinischen Kruste, die nur stückweise vom Glase abzulösen ging, weil dieses unter ihr zum Theile selbst krystallinisch und rauh geworden war. Nur der hinterste Theil des Rohres, der am wenigsten Hitze gelitten hatte, war mit einer weissen krystallinischen fettglänzenden und durchscheinenden Rinde überzogen, die nach längerem Liegen an der Luft zu einer blauen Flüssigkeit zerfloss. Dagegen war das ganze Rohr namentlich in seiner weniger heissen Hälfte erfüllt, fast verstopft von einem lockern Haufwerke, das theils aus grossen glänzend schwarzen Krystallblättern bestand, theils und hauptsächlich aus einem dunkelgraubraunen schwach metallisch schimmernden Pulver, welches letztere sparsam jene grossen braunrothen Schuppen eingestreut enthielt. Sowohl das lockere Pulver als die dunkle Rinde sind metallisches Vanadin. Die Rinde zerfällt beim Abnehmen grösstentheils zu Pulver, welches dann der pulverig abgelagerten Masse ganz gleich sieht; beide wurden mit Wasser ausgekocht, um etwaige Spuren löslicher Chloride auszuziehen; doch nur das pulverig abgelagerte Metall gab dem Wasser eine grüne Färbung (wohl durch Lösung jener eingemengten rothen Blättchen, die vielleicht VCl sind, so wie jene weisse blau zerfliessende Substanz VCl_2). Beide Substanzen bilden nach dem Auskochen ein im Wasser rasch zu Boden sinkendes Krystallpulver von lebhaftem Metallglanz und schön dunkelbrauner Farbe, laufen, bei Luftzutritt erhitzt, zuerst blau an, verglimmen dann zu Oxydul und zerfliessen langsam zu reiner Vanadsäure. Merkwürdig ist die Lebhaftigkeit, mit welcher dieses Metall von Salpetersäure angegriffen wird: setzt man zu heissem Wasser, in welchem das Metallpulver liegt, nur wenige Tropfen Salpetersäure, so beginnt alsbald eine lebhafte Gasentwick-

lung, und in wenigen Minuten ist das Metall ganz zu schön blauem salpetersaurem Vanadinoxyde gelöst. Auch das durch Wasserstoff reducirte Metall, ebenso (nach Johnston) das im Kohlentiegel geschmolzene, werden durch Salpetersäure stürmisch gelöst, während Scheel und Molybdän, sowohl die durch Wasserstoff[1]) als die durch Kohle reducirten, den stärksten Säuren widerstehen. 1·82 Gramme pulveriges Metall (aus VCl_3 durch H reducirt) gaben nach der Oxydation durch concentrirte Salpetersäure (die explosionsartig vor sich ging) 2·43 Gramme reine geschmolzene Vanadsäure, also eine Gewichtszunahme von 33·5 Percent, während reines Metall 35·0 Percent erfordert. Die Dichte des krystallinisch-pulverigen Metalles fand ich (allerdings mit nicht ganz 0·5 Grammen) bei $+20^0$ C. = 3·64. Daraus ergibt sich das Atomvolum zu $\frac{68·5}{3·64} = 18·8$ also nahe so gross wie das Mittel aus den Atomvolumen der Arsengruppe (P = 16·8; As = 13·3; Sb = 17·9; Bi = 21·9), welches 17·8 beträgt und eine Dichte des Vanadins von $\frac{68·5}{17·8} = 3·84$ fordert, nahe genug der gefundenen Zahl, wenn man die Unsicherheit der letzteren bedenkt (etwa ± 0·1). Gross ist dagegen die Abweichung vom Atomvolum des Scheels und Molybdäns, welche für beide im Mittel 5·3 beträgt (Molybdän $\frac{46}{8·62} = 5·34$ Buchholz; Scheel $\frac{92}{17·5} = 5·26$ im Mittel aller Angaben), so dass also auch hier die grosse Abweichung des Vanadins von seinen ihm bisher zugewiesenen Nachbarn, so wie dagegen die Übereinstimmung mit der Arsengruppe auffällt; denn mit dem Atomvolum 5·3 müsste es die Dichtigkeit $\frac{68·5}{5·3} = 12·93$ haben und wie das Scheel zu den schwersten Metallen gehören, während es in der That eins der leichtesten ist. Dass übrigens obige Zahl für die Dichtigkeit des metallischen Vanadins nicht erheblich unrichtig sein kann, ergibt sich aus folgender Betrachtung: bei den Monoxyden der meisten schweren Metalle ist nach Kopp das Atomvolum des Oxydes gleich dem des Metalles + 2·6; ebenso ist das Atomvolum des Antimonoxydes = dem des Antimons + 3 Mal 2·5; das des Wismuthoxydes (nach Karsten) = dem des Wismuthes + 3 Mal 2·4. Nehmen wir dieses Verhältniss auch bei der Vanadinsäure an, so haben wir V = 26·5 — 3(2·6) = 18·7 eine Zahl die mit der gefundenen (18·8) genau zusammenfällt.

[1]) Wöhler, Ann. Ch. Ph. 94, 257.